

# 蛍光増白剤による絹の黄変に関する研究

皆川 基・吉田芳子

## Studies on the Yellowing of Silk by Fluorescent Brightening Agents

MOTOI MINAGAWA AND YOSHIKO YOSHIDA

### 序 論

蛍光増白剤ならびに合成繊維の発展に伴って白度の高い繊維製品が流行するようになり、絹にも需要面から高い白度が要求されるようになった。絹の漂白には古くから種々の酸化剤や還元剤などが用いられてきたが、繊維上の着色物を化学的に分解除去することができないので、多少黄味が残し、十分に満足すべき白さが得られていない。そこで一時期、化学漂白後の繊維をより白く見せるために、微量の青色染料または顔料を用いる青味づけなども行なわれてきたが、1950年頃から増白効果の高い蛍光増白剤が多く衣類に用いられ、繊維についている黄味の色調を光学的に打消して、明るい、しかも高い白度が得られるようになった。しかし蛍光増白した白度の高い絹製品には日光、湿度および洗たくなどによる黄変が起りやすいことが指摘されている<sup>1)</sup>。

絹の黄変の原因ならびにその防止法に関する研究<sup>2-20)</sup>はかなり古くから多くの研究者によって行なわれてきたが、未だ明確な解答がなく、絹たん白質のメチル化、チアゾ化、ホルマル化、ニトロ化、アセチル化、ベンゾイル化などによるチロシン残基およびペプチド鎖中の活性基のBlockingと、チオ尿素樹脂、ジメチロールエチレン尿素樹脂およびウレタン系カーバメート樹脂やベンゾフェノン系およびベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤などの加工による光線のFiltrationとがあげられる。しかしこれら防止方法も実用に供する程度の効果は得られていない。

日光、湿度、洗浄などによる絹製品の黄変現象の内容はきわめて複雑であるが、黄変に関する多くの研究からいくつかの要因をとりあげてみると、繊維の非結晶部分に多量に存在するチロシン残基や、インドール核をもつ少量のトリプトファン残基などの酸化によって形成される黄褐色のメラニン色素や、芳香族ケト酸化合物がその主因になるものと考えられる。またこのほか乾熱、繰糸

時に繊維に付着する酸価の高い蛹油(chrysalis oil:多量のオレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの不飽和脂肪酸を含む)の残存や、製織工程中のソーキング剤の残存や、セッケン、メタケイ酸ソーダなどのアルカリ性精練剤の残存などによる影響も考えられる。

そこで本研究ではまず染色特性の異なる19種の蛍光増白剤を用いて絹羽二重を染色し、その染色性と増白効果を検討するとともに、蛍光増白剤による絹の黄変機構を解明することを目的として、絹たん白質を構成するアミノ酸のうち、特に黄変に関与すると思われるチロシン、トリプトファンおよびフェニルアラニンなどのアミノ酸の光化学的变化について、<sup>2, 3</sup>の検討を試みた。

### 材 料

繊維材料としては52.5g(14匁)および60g(16匁)付羽二重を使用した。

蛍光増白剤としてはCoumarin系誘導体(FBA-1~3), Oxacyanine系誘導体(FBA-4), Pyridine系誘導体(FBA-5), Pyrazoline系誘導体(FBA-6, 7), Triazole系誘導体(FBA-8, 9)およびStilben系誘導体(FBA-10~19)などの19種を使用した。なお洗剤用の蛍光増白剤としては下記に示す3種を使用した。

FBA-20: Na-4, 4'-bis-(2-X, 4-Y, 1, 3, 5-triazine-6-ylamino)-diamino-stilben-di-sulfonate-2, 2'

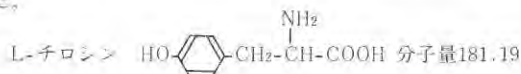
X: o-toluidine Y: morpholine

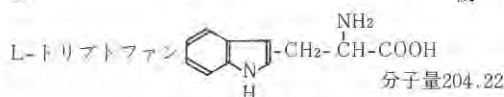
FBA-21: Na-4, 4'-bis-(1, 2, 3-triazolyl-2)-stilben-2, 2'-disulfonate

FBA-22: 3-phenyl-7-amino-carbostyryl derivative

FBA-23: coumarin derivative

またアミノ酸としては下記に示す2種の試薬を使用した。





## 実験方法

### I. 試料の調製

絹布の50倍の水に対して20～25%のマルセルセルセッケンと1～2gの炭酸ナトリウムを溶解した90～95℃の精練液で30分間ずつ2回繰り返し処理を行ないのち、0.05%の炭酸ナトリウム溶液(35～40℃)、蒸留水で順次洗浄し、乾燥して試料とした。

### II. 液状絹の調製

絹を100倍量の銅エチレンジアミン水溶液(エチレンジアミン8gに蒸留水を加えて100mlとし、これに水酸化銅6g溶解した)に溶解したのち、酢酸で中和し、2～3日流水によって透析した。

### III. 蛍光増白布の分光反射率の測定

村上色彩技術研製蛍光分光光度計 FC-2 型(Xenon-Lamp 500W を光源とした)を用い、各波長(380～720nm)における分光反射率分布を求め、三刺激値を算出した。

### IV. 蛍光スペクトルおよび蛍光強度の測定

日立分光蛍光光度計204-A型(Mercury Lamp を光源とした)を用い、蛍光増白布の紫外線照射(東洋理化製 Xenon Fade Meter FA-25X を光源とした)に伴う蛍光強度の

変化を求めた。

### V. 蛍光増白した絹布の白度低下の測定

日本電色工業製カラースタジオ K-5 型(Xenon Lamp を光源とした)を用い、紫外線照射前・後の絹布(25%ピリジン水溶液で85±2℃, 90分間, 1:100)のb値の変化を求めた。

### VI. 人工汗液/紫外線照射処理

酸性およびアルカリ性人工汗液(JIS L-0848に示されるヒスチジン塩酸塩を使用した)で浸せき処理した絹布を所定のパネルにとりつけて1～72時間紫外線照射を行った。また湿潤状態での人工汗液/紫外線照射処理ではJIS L-0888に規定された光・汗試験容器(PH-J型)を用い、上記の人工汗液に湿潤させながら紫外線照射を行った。なお1時間当りの紫外線量は積算光量計PH-51Xで測定すると、 $1.9 \sim 2.04 \times 10^6 \text{ J/m}^2$ である。

### VII. アミノ酸水溶液および液状絹の紫外外部吸収スペクトルの測定

日立自己分光光度計323型を用い、チロシン、トリプトファンおよび液状絹の紫外外部吸収スペクトルの極大吸収波長と各濃度における吸光度から検量線を求め、また紫外線照射前・後の特性波長曲線の変化から紫外線的作用によるアミノ酸および液状絹の分解率を求めた。

$$\text{アミノ酸および液状絹の分解率(\%)} = (D - D_1) / D \times 100$$

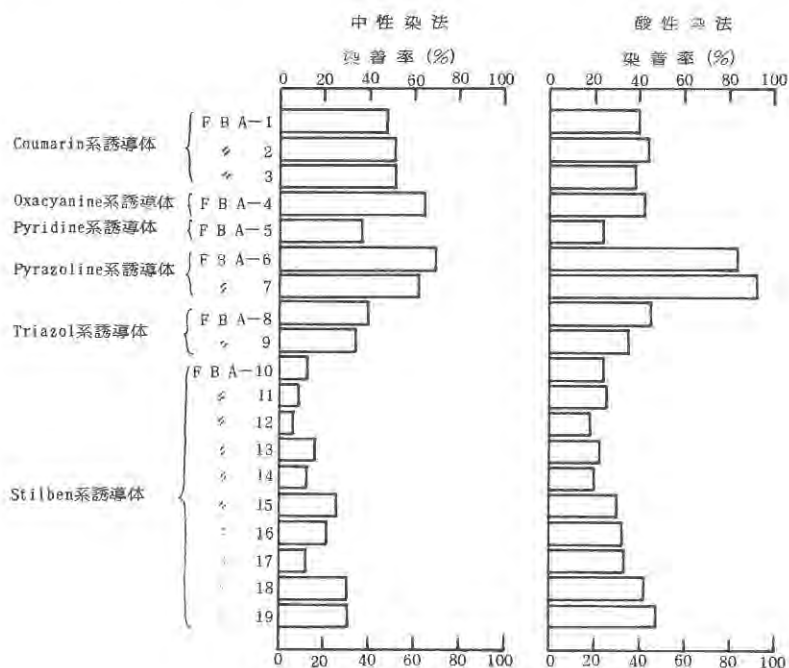


図-1 各種蛍光増白剤による絹布の染色性について

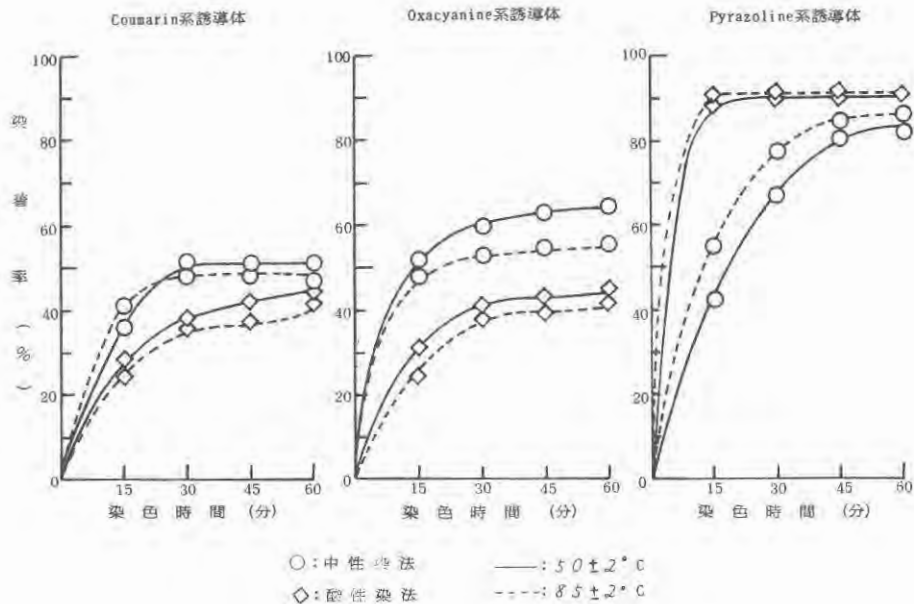


図-2 各種蛍光増白剤による絹布の染色性について

D: 紫外線照射前の試料の吸光度

D<sub>1</sub>: 紫外線照射後の試料の吸光度

## 実験結果およびその考察

I. 蛍光増白剤による絹布の染色性ならびに増白効果について

染色特性の異なる19種の蛍光増白剤(coumarin系誘導体: 3種, oxacyanine系誘導体: 1種, pyridine系誘導体: 1種, pyrazoline系誘導体: 2種, triazol系誘導体: 2種, stilbene系誘導体: 10種)を用い, 絹羽二重を規定条件下で染色し, 中性染浴および酸性染浴における染色性についてみると, 第1~3図のように, coumarin系およびoxacyanine系誘導体などの塩基性染料型の蛍光増白剤による絹羽二重の染色においては50 ± 2 °C, 30~45分間の中性染浴で, 比較的高い染色を示し, 著しく高い白度が得られるが, 酸性染料型のpyrazoline系誘導体の蛍光増白剤による絹羽二重の染色においては85 ± 2 °C, 30分間の酸性染浴(酢酸またはギ酸1~2% o.w.fを助剤とした)で, 著しく高い染色を示し, 高い白度が得られる。

しかしtriazol系誘導体の蛍光増白剤や, stilbene系誘導体などの直接染料型の蛍光増白剤による絹羽二重の染

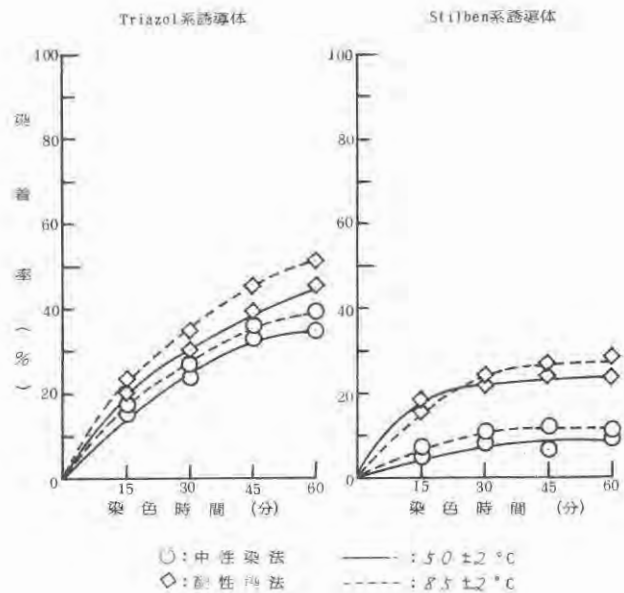


図-3 各種蛍光増白剤による絹布の染色性について

色においてはいずれの染浴でも低い染色を示すことが認められる。

そこで染色特性の異なる4種の蛍光増白剤(FBA-1, FBA-6, FBA-8, FBA-19)を用い, 0.1%, 0.5%およ

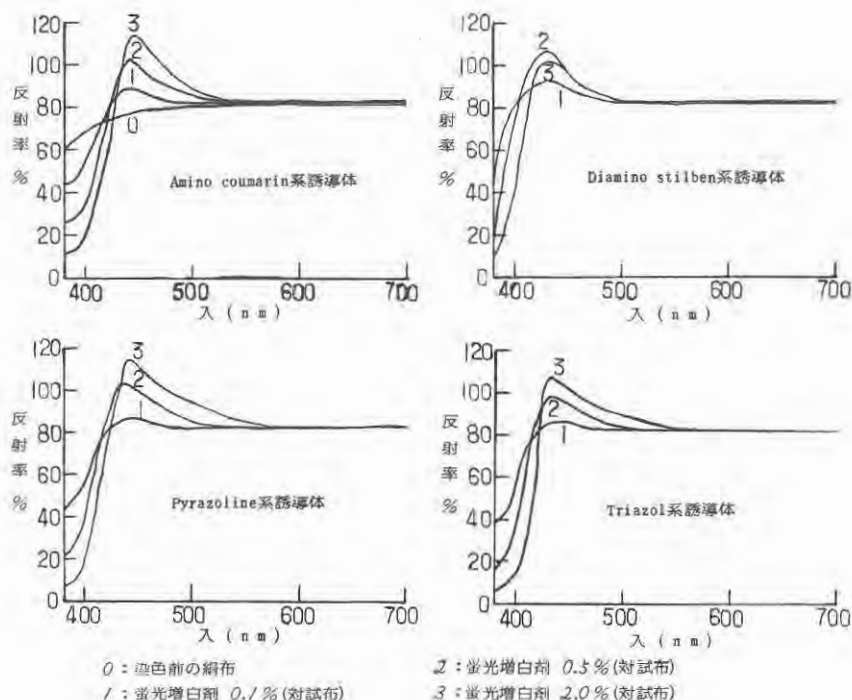


図-4 蛍光増白絹布(羽二重)の分光反射率曲線

び2% o.w.f 濃度でそれぞれ染色した絹羽二重の各波長(380nm~720nm)における分光反射率を蛍光分光光度計FC-2型で測定し、分光反射率分布を求めると、第4図のようになる。

蛍光増白剤による吸収は380nm~390nm付近にあって、その吸収の大きさは濃度が高くなるにつれて規則的に大きくなり、また吸収によって励起された蛍光エネルギーの大きさは2% o.w.f 濃度の蛍光増白布において最も大きく、最大反射率をもつ波長(430nm~440nm)は蛍光増白剤の濃度が高くなるにつれて長波長側に移行する。

つぎに反射率の高いAmino coumarin(第1表), Pyridine, OxacyanineおよびPyrazoline系誘導体の蛍光増白剤で染色した絹布の分光反射率分布を求め三刺激値を算出すると、一般に標準光のXenon Daylightの色座標 $x, y$ に比し小さく、いずれも青味を有する傾向が認められ、蛍光増白剤濃度が増すにつれて色相に若干の変化があらわれるが、濃度が2%以上になると黄味が消失するのみで顕著な増白効果は認められない。

また明度は蛍光増白剤0.5~2% o.w.f 濃度範囲で最も

高くなり、それ以上の濃度では逆に低下する。

つぎにAmino coumarin, Pyrazoline, TriazolおよびDiamino-stilben系誘導体の蛍光増白剤で染色した絹布の紫外線照射による黄変現象についてみると、第5、

表-1 蛍光増白絹布(Amino coumarin系誘導体)の三刺激値

N O.	蛍光増白剤 (o. w. f)	X	Y	Z	x	y
0	原 布	77.4	80.7	77.6	0.2952	0.3079
1	0.1 %	80.2	82.1	84.6	0.3058	0.3130
2	0.5	81.5	82.5	92.2	0.3109	0.3148
3	2.0	82.4	83.2	97.8	0.3144	0.3173
4	3.0	81.2	82.4	98.1	0.3097	0.3142

標準光 Xenon Daylightの色座標  $x, y$

$x = 0.3267 ; y = 0.3359$

6図のように、塩基性染料型のAmino coumarin系誘導体の蛍光増白剤で染色した絹布では他の蛍光増白剤に比し、特に高い白度が得られるが、紫外線照射による白度低下が大きくなることが認められる。また20時間前後の紫外線照射区の絹布に急激な白度低下をおこし、蛍光増白剤の染色濃度を増すと急激な白度低下をおこすことが認められる。

また染色特性の異なる3種の洗剤用蛍光増白剤(FBA-20, FBA-21およびFBA-22)によって染色した絹布(蛍光

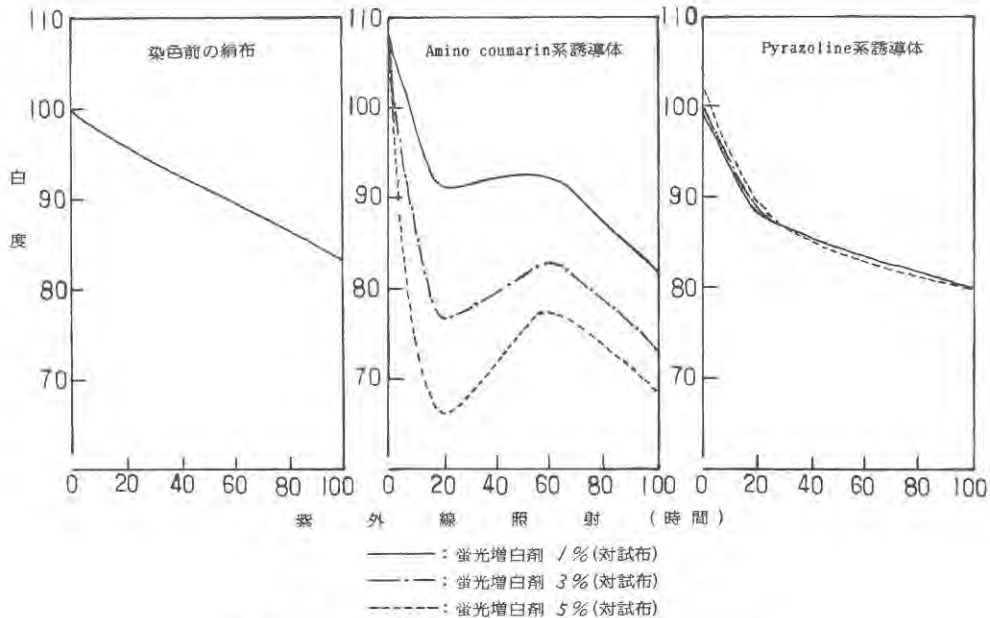


図-5 紫外線照射による蛍光増白絹布(羽二重)の白度低下

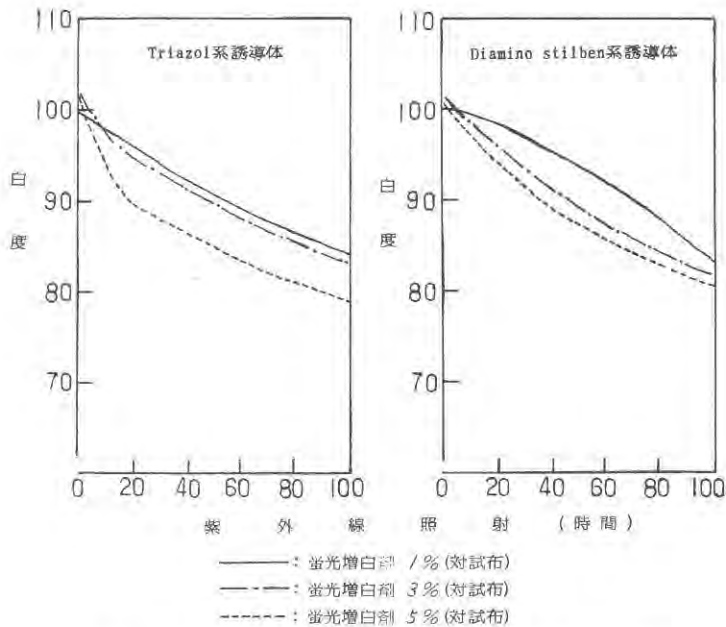


図-6 紫外線照射による蛍光増白絹布(羽二重)の白度低下

増白剤濃度0.5% o.w.fと一定とした)の紫外線照射による蛍光強度の変化についてみると、第7図のように、極大波長は蛍光増白剤の構造によって425~440nmの範囲で多少異なり、3-phenyl-7-amino carbostyryl系誘導体の蛍光増白剤(FBA-22)で染色した絹布では他のものに

比し、特に高い蛍光強度を示すが、紫外線照射によって蛍光強度が著しく低下する傾向が認められる。

つぎに4種の洗剤用蛍光増白剤(FBA-20~23)を用いて染色した絹布にそれぞれ0~48時間紫外線照射を行ない、その黄変現象についてみると、第8図のように、洗



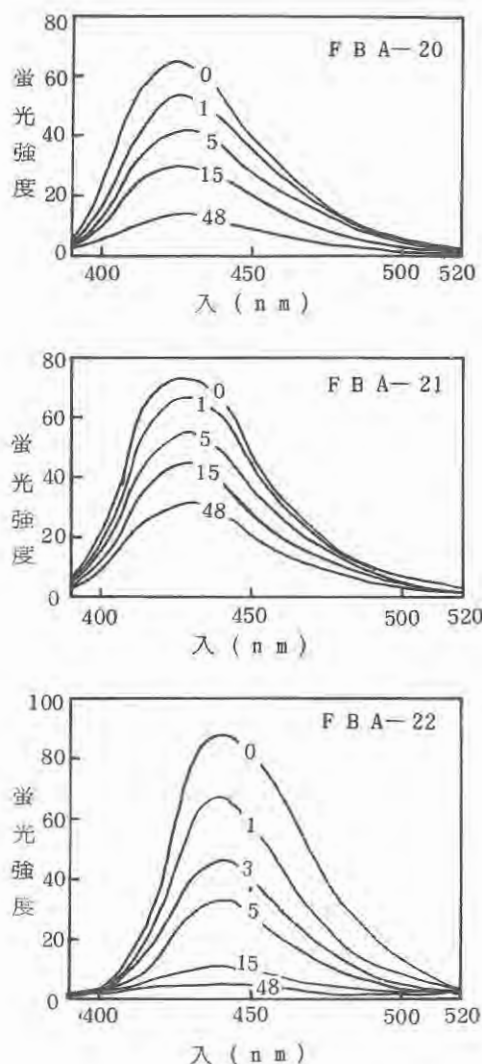


図-7 洗剤用蛍光増白剤で染色した絹布(羽二重)の紫外線照射による蛍光強度の変化

剤用蛍光増白剤で染色した絹布では未増白絹布に比し、紫外線的作用による $\lambda$ 値の変化が大きく、特にFBA-20, FBA-21, FBA-22で染色した絹布では紫外線照射後、25%ピリジン水溶液で蛍光増白剤を抽出(85±2℃, 90分間, 1:100)すると $\lambda$ 値が著しく高くなり、蛍光増白剤によって絹布の黄変が促進されやすいことが認められる。

一方、紫外線照射した洗剤用蛍光増白剤水溶液の紫外外部吸収スペクトルの特性波長曲線の変化についてみると、第9図のように、蛍光増白剤水溶液の紫外外部吸収スペクトルの特性波長曲線は増白剤の構造によりかなり異なるが、FBA-20では短時間の紫外線照射によって極大吸収波長が350nm付近から380nm付近に移動し、紫外線の照射

時間を増すと、380nm付近の極大吸収波長の吸光度の低下が認められる。また長時間の紫外線照射では光分解物によって275nm付近に新たな吸収が認められる。FBA-21ではFBA-20と異なり、紫外線照射によって極大吸収波長は短波長側に移行し、同時に吸光度も低下するが、光分解物によって305nm付近に新たな吸収が認められる。

なおFBA-21の水溶液は236nmおよび353nmに2つの極大吸収波長を示し、蛍光増白剤の濃度と吸光度との間にはそれぞれ直線的な比例関係を示すことが認められる(第10図)。

つぎに紫外線照射による蛍光増白剤水溶液の蛍光強度の変化についてみると、第11図のように、FBA-20およびFBA-21では短時間の紫外線照射によって、いずれも急激な蛍光強度の低下が認められるが、特に現在洗剤用として最も多く使用されているFBA-20では1時間以上の紫外線照射によって著しく低下することが認められる。

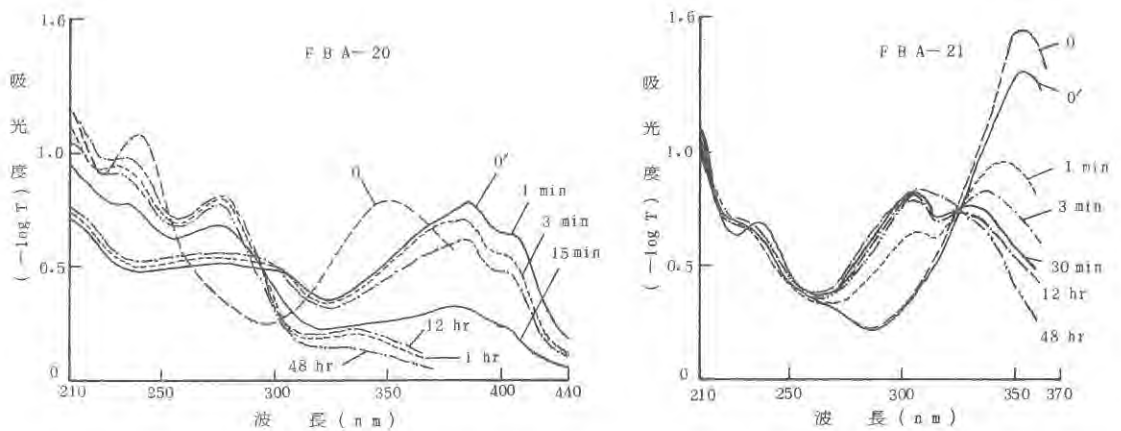
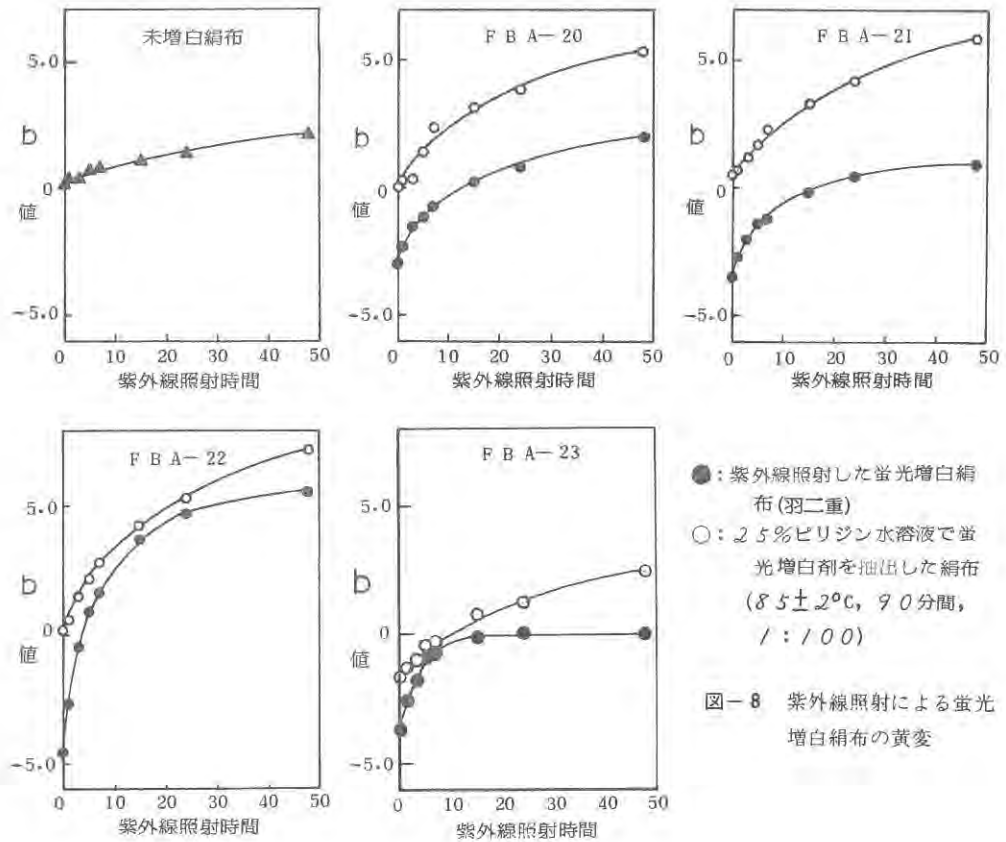
また4種の洗剤用蛍光増白剤で染色した絹布の紫外線照射による蛍光強度の低下についてみると、第12図のように、紫外線の照射時間に伴う蛍光強度の低下はFBA-21<FBA-20<FBA-23<FBA-22の順に大きくなり、特に高い蛍光強度を示すFBA-22では他の蛍光増白剤に比し、蛍光強度の低下が大きいことが認められる。また紫外線による蛍光増白布の黄変を防止することを目的として、ヒドロキシルアミン塩を添加した酸性染浴による絹布の染色効果についてみると、硫酸ヒドロキシルアミンの染浴への添加による蛍光強度の増加は各濃度においてほとんど認められないが、紫外線照射に伴う蛍光強度の低下がかなり防止される傾向が認められる。水溶性の酸性アミンは染浴に直接添加すると、繊維のペプチド部に新たな染着活性点や、染料の分散・凝集状態などに変化を与えるので、実用的な多くの興味深い問題が見出される。

## II. 絹の黄変について

絹の黄変に関する研究は古くから多くの研究者によってひきつがれてきたが、黄変現象がきわめて複雑であるために未だ明確な解答がない。

しかし絹の黄変が繊維の非結晶部分に多量に存在するチロシンや、インドール核をもつ少量のトリプトファン挙動ときわめて密接な関係にあることはすでに指摘され、またチロシンとトリプトファンの間には触媒的な光増感作用が存在することも報告されている。

絹の黄変物質は主としてチロシンから出発した誘導体



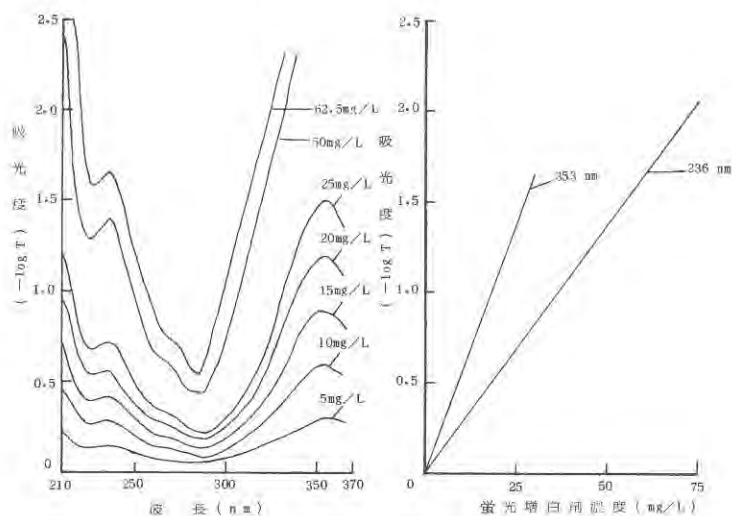


図-10 FBA-21の特性波長曲線ならびに検量線

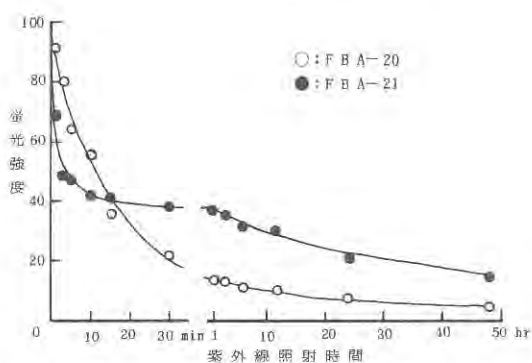
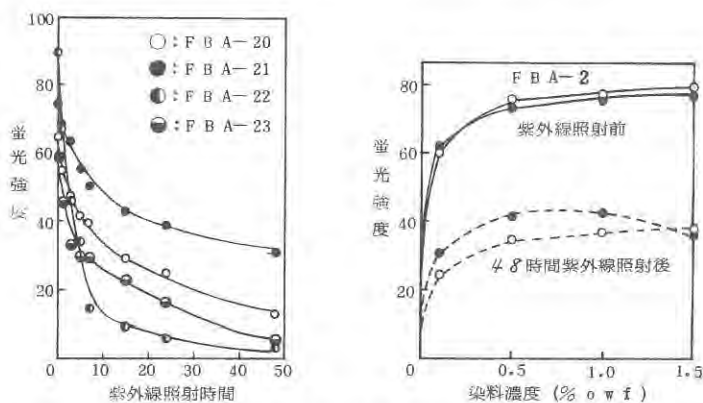


図-11 紫外線照射した蛍光増白剤水溶液の蛍光強度の変化



○：蛍光増白絹絹布(増白剤0.5%，硫酸ナトリウム2.0%)  
●：硫酸ヒドロキシルアミン2.0%を助剤とした蛍光増白絹絹布

図-12 紫外線照射による蛍光増白絹布の蛍光強度の低下



と考えられているが、このほか絹に含まれる蛹体成分(酸価の高い蛹油 chrisalis oil, 多量のオレイン酸, リノレン酸などの不飽和脂肪酸を含む), 色素類, セッケン成分などの2次的成分による酸化生成物なども関与するものと思われる。

また絹の黄変を起させる光の波長領域は230~350nmの範囲にあるが、最も黄変を起させやすい波長領域は309~322nmの範囲にあるものとも云われている。しかし絹の脆化を起させる光の波長領域は220~370nmの範囲にあるが、極端に脆化させる波長領域は244~257nmの範囲で、黄変を起させる波長領域と異なることが指摘されている。したがって日光が300nm以下の波長の光をほとんど含んでいないことを考えると、絹の日光による脆化は光によって活性化された酸素がペプチド分子鎖を酸化切断するPhotooxidationと考えられる。

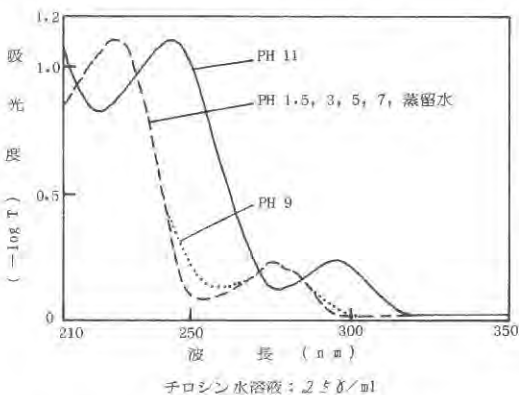


図-13 各pH領域におけるクロシン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化

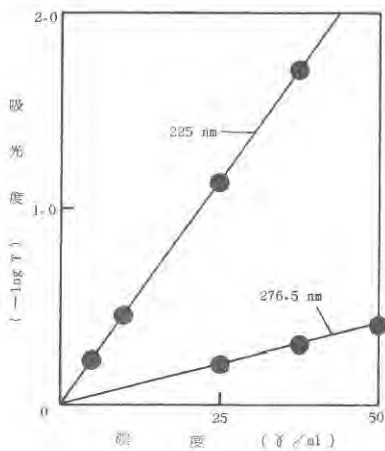


図-14 チロシン水溶液(蒸留水)の濃度と吸光度との関係

そこでまず絹の黄変ならびに脆化に関与すると思われるクロシン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの特性波長曲線と各濃度における吸光度から検量線を求めると、第13図のように、pH1.5~9のクロシン水溶液ではいずれも225nm付近に大きい吸収と277nm付近に小さい吸収を示し、またpH11のクロシン水溶液では242nmおよび295nm付近にそれぞれ極大吸収波長が移動し、クロシン特有の紫外外部吸収スペクトルに変化が認められる。また各極大吸収波長における吸光度とクロシン濃度との間には直線的な比例関係が成立し、高い精度でクロシンを定量することができる(第14図)。

つぎに24時間紫外線を照射したpH1.5~11のクロシン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると、第15図のように、pH1.5~7の酸性~中性範囲のクロシン水溶液では紫外線的作用による紫外外部吸収スペクトルの変化はほとんど認められないが、pH9のクロシン水溶液では紫外線的作用で分解し、225nmの吸光度の低下が認められ、またpH11のクロシン水溶液でもアルカリによって変性したクロシン(極大吸収波長225nm→242nm, 277nm→295nmにそれぞれ移動した)は紫外線的作用で分解し、242nmの吸光度の低下が認められる。

つぎに紫外線の照射時間がpH11のクロシン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化におもはす影響についてみると、第16図のように、242nm付近の極大吸収波長では紫外線照射時間を増すと、著しく吸光度が低下する。クロシン水溶液の光分解は紫外線照射時間が1~16時間の範囲では照射時間に比例して増加する傾向が認められる(第17図)。なお295nm付近の極大吸収波長では紫外線照射による吸光度の変化はほとんど認められない。

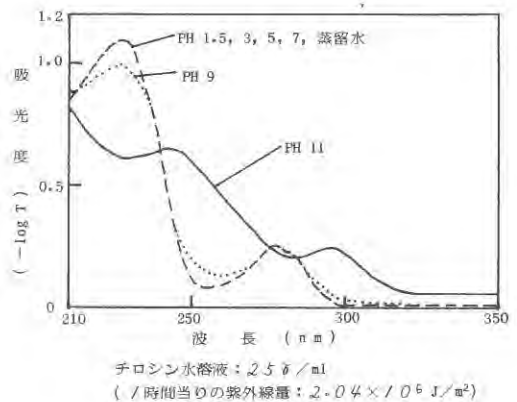


図-15 24時間紫外線照射によるpH1.5~11のクロシン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化

また同様にトリプトファン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの特性波長曲線と紫外線照射による紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると、第18図のように、トリプトファン水溶液では220nmおよび282nm付近に極大吸収波長をもつ特性波長曲線を示すが、紫外線照射によってトリプトファン水溶液の特性波長曲線が大きく変化し、複雑な光分解をひき起こすことが認められる。また水溶液中のトリプトファン濃度と極大吸収波長における吸光度との間には直線的な比例関係が成立する(第19図)。

つぎに紫外線照射によるpH3およびpH11のトリプトファン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると、第20図のように、pH3のトリプトファン水溶液では紫外線的作用による紫外外部吸収スペクトルの変化がきわめて少なく、16~24時間の紫外線照射で紫外外部吸収スペクトルにわずかな変化が認められる。またpH11のトリプ

トファン水溶液では第21図に示すように紫外線的作用によって著しく変化し、複雑な光分解をうける状態が認められる。なおトリプトファン水溶液ではチロシン水溶液の場合と異なり、pHによる紫外外部吸収スペクトルの変化は認められない(第22図)。

そこで紫外線によるpH6.0およびpH11のトリプトファン水溶液の光分解を極大吸収波長220nmで測定すると、第23、24図のように、短時間の紫外線照射によって著しく吸光度が低下し、トリプトファンの光分解率は紫外線照射時間が1~5時間の範囲では照射時間に比例して急激に増加する傾向が認められる。特にアルカリ性のトリプトファン水溶液では紫外線による影響を受けやすいことが認められる。

このようにチロシンはアルカリ性側で、またトリプトファンは中性~アルカリ性の範囲でそれぞれ大きく光化

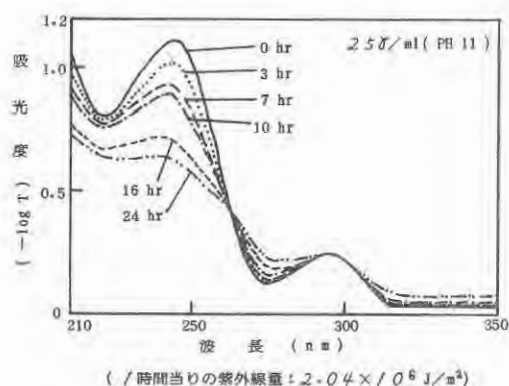


図-16 紫外線照射時間とチロシン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化

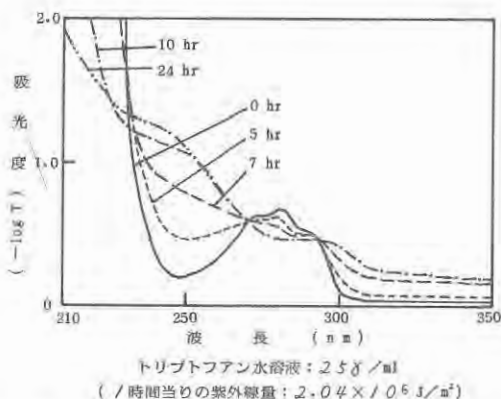


図-18 紫外線照射時間とトリプトファン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの変化

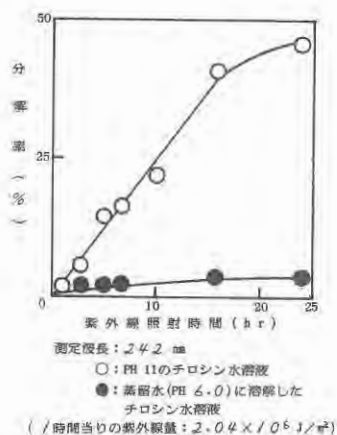


図-17 紫外線照射によるチロシン水溶液の光分解率

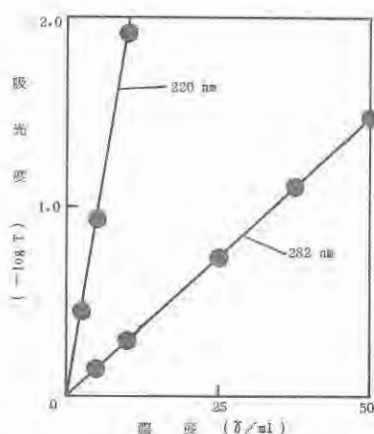


図-19 トリプトファン水溶液(蒸留水)の濃度と吸光度との関係

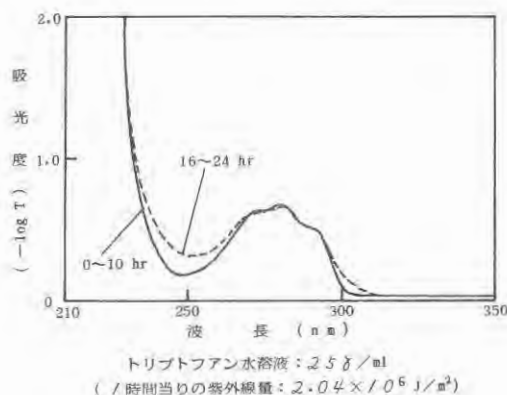


図-20 紫外線照射による pH 3 のトリプトファン水溶液の紫外吸収スペクトルの変化

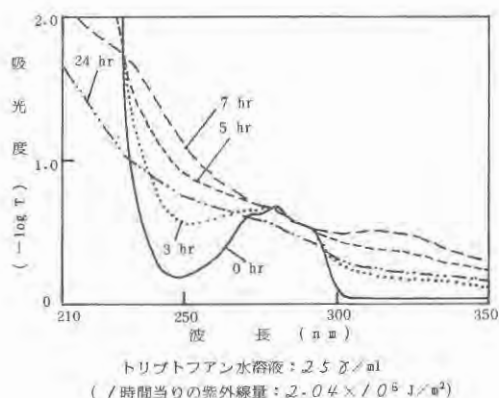


図-21 紫外線照射による pH 11 のトリプトファン水溶液の紫外吸収スペクトルの変化

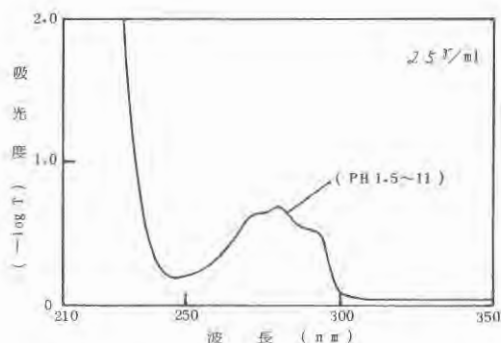


図-22 各 pH 領域におけるトリプトファン水溶液の紫外吸収スペクトル

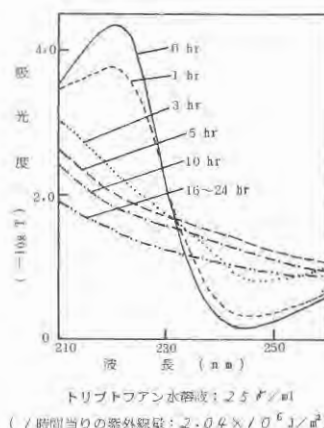


図-23 紫外線照射による pH 11 のトリプトファン水溶液の紫外吸収スペクトルの変化

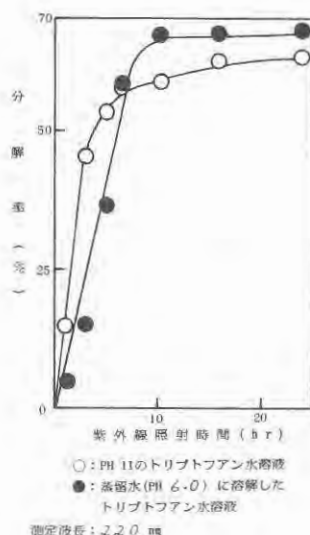
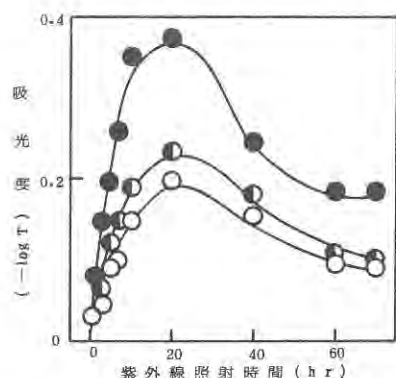


図-24 紫外線照射によるトリプトファン水溶液の光分解率

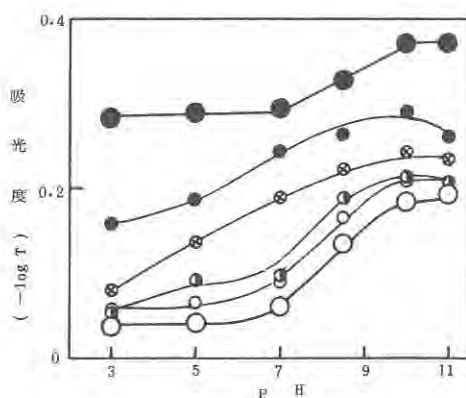
学反応をうけて分解し, 中間生成物を經由して複雑な構造の黄色~黄褐色~褐色などの様々な色素が形成される。

つぎに pH 11 のチロシンおよびトリプトファンの単独水溶液とチロシン/トリプトファン混合水溶液などの 3 種のアミノ酸水溶液を用い, 紫外線の照射時間がアミノ酸水溶液の黄変におよぼす影響についてみると, 第 25 図のように, 紫外線の照射時間を増すといずれも急激に黄変するが, 20 時間の紫外線照射で着色物質濃度が最大値を示し, さらに紫外線の照射時間を増すと, 着色物質の一部が光還元されて濃度が低下することが認められる。また



○: チロシン (100  $\gamma$ /ml, pH 11) 水溶液  
 ●: チロシン・トリプトファン水溶液  
 (95 $\gamma$ , 5 $\gamma$ /ml, pH 11)  
 ●: トリプトファン水溶液 (100  $\gamma$ /ml, pH 11)  
 測定波長: 400 nm  
 ( / 時間当りの紫外線量:  $1.9 \times 10^6$  J/m<sup>2</sup> )

図-25 紫外線照射時間とチロシン・トリプトファン水溶液 (pH 11) の黄変との関係



トリプトファン : チロシン  
 ● 100  $\gamma$ /ml 0  $\gamma$ /ml  
 ● 50 50  
 ⊗ 20 80  
 ● 10 90  
 ○ 5 95  
 ○ 0 100

紫外線照射処理: 20 時間  
 ( / 時間当りの紫外線量:  $1.9 \times 10^6$  J/m<sup>2</sup> )

図-26 各 pH 領域におけるチロシン・トリプトファン混合液の紫外線照射による黄変

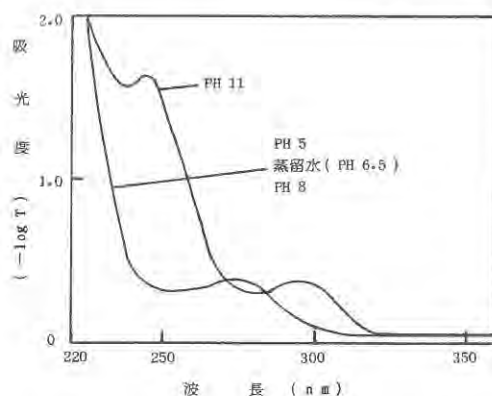
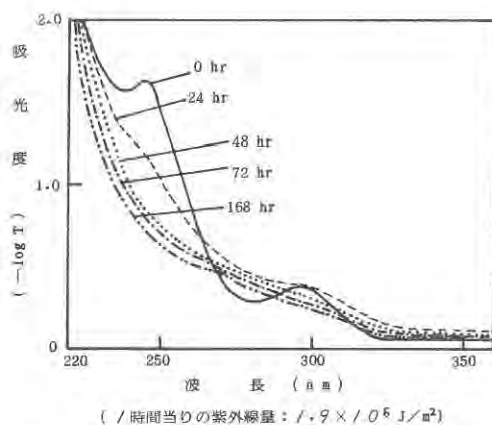


図-27 各 pH 領域における液状絹の紫外外部吸収スペクトルの変化



( / 時間当りの紫外線量:  $1.9 \times 10^6$  J/m<sup>2</sup> )

図-28 紫外線照射による液状絹 (pH 11) の紫外外部吸収スペクトルの変化

トリプトファン水溶液はチロシン水溶液に比し、紫外線的作用によって黄変しやすいことが認められる。

また pH 3~11 の各 pH 領域におけるチロシン/トリプトファン単独または混合水溶液の紫外線照射による黄変についてみると、第26図のように、アミノ酸水溶液の pH がアルカリ性側に移行するにつれて黄変しやすくなり、またトリプトファンはチロシン水溶液に加えると、チロシンの黄変を促進させる傾向が認められる。

このようにチロシン・トリプトファン水溶液の紫外線照射による黄変においては、いずれも中性~アルカリ性側で急激に着色し、またチロシンの発色に対してトリプトファンが触媒的な光増感作用を有することが認められる。

一方各 pH 領域における液状絹の紫外線照射による紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると、第27図のように、pH 5~8 の液状絹では 277nm 付近に低い吸収極大の

肩が認められるが, pH11の液状絹では245nmおよび295nm付近に2つの吸収極大を示し, pH11のチロシン水溶液にきわめて類似の特性波長曲線を示すことが認められる。

また紫外線照射による液状絹の紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると, 第28図のように, 紫外線照射によって液状絹の特性波長曲線に大きな変化があらわれ, 245nmおよび295nm付近に存在する2つの吸収極大はともに消失し, さらに紫外線の照射時間に伴う液状絹の光分解を245nm付近の吸収極大における吸光度から求めると, 第29図のように, 1~72時間の紫外線照射では急激に分解率が増す傾向が認められる。

### III. 汗による絹の黄変について

まず酸性およびアルカリ性人工汗液で処理した絹布の紫外線照射による白度変化についてみると, 第30図のように, 湿润状態で紫外線照射した絹布では所定のパネルに添布した乾式の場合に比し, 照射時間を増すと,  $\Delta b$ 値が大きくなり, 黄変を起しやすいことが認められ, 特にアルカリ性人工汗液で湿润させながら紫外線の照射時間を増すと, 著しい黄変をひき起すことが認められる。

またアルカリ性人工汗液で湿润させながら紫外線照射した絹布を銅エチレンジアミン水溶液によって液状絹とし, その紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると, 第31~33図のように, 278nm付近の極大吸収波長の吸光度は紫外線の照射時間を増すと大きく低下し, 無処理の液状絹に比し, アルカリ性人工汗液によって光分解しやすくなることが認められる。

以上のように絹の黄変とフィブリン分子中のチロシ

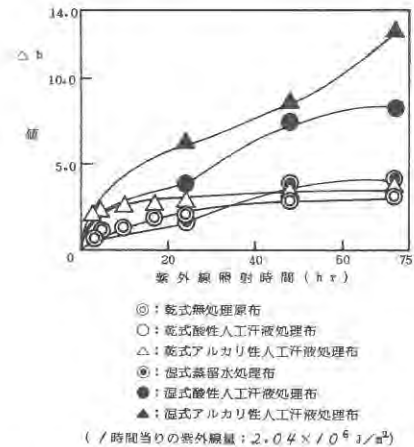


図-30 乾式および湿式的人工汗液／紫外線処理による絹布の白度変化

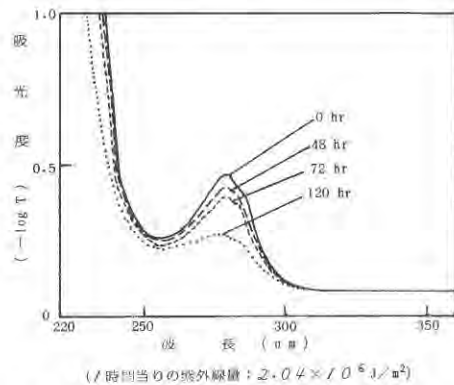


図-31 液状絹 (乾式で紫外線照射処理した無処理原布) の紫外外部吸収スペクトルの変化

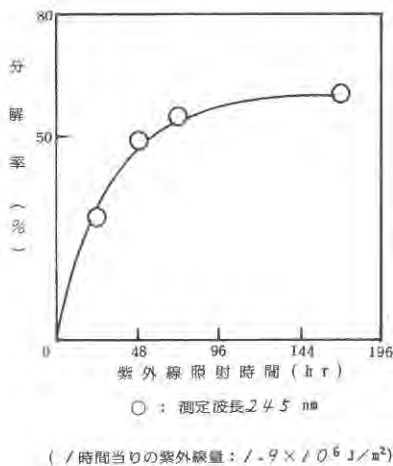


図-29 紫外線照射による液状絹 (pH 11) の光分解率

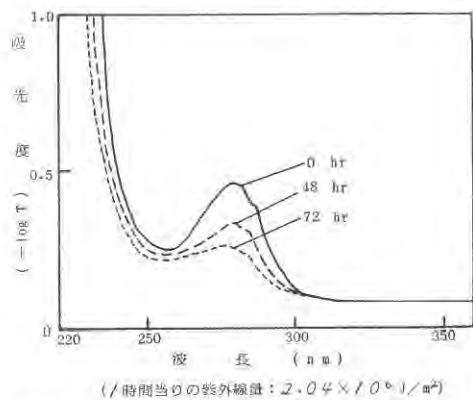


図-32 液状絹 (湿式で紫外線照射処理したアルカリ性人工汗液処理布) の紫外外部吸収スペクトルの変化

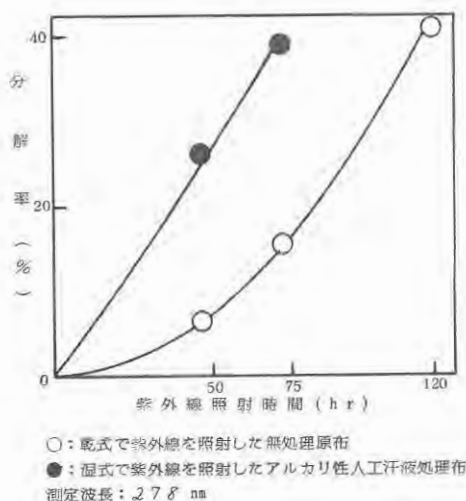


図-33 紫外線照射による絹布の光分解率

ンならびにトリプトファンなどの芳香環をもつアミノ酸とは密接な関係があり、なかでもトリプトファンは最も黄変しやすく、チロシンの発色に対する触媒的な光増感作用を有することも認められる。また汗による絹の黄変現象は紫外線との複合作用で大きく促進されるが、特に湿式状態におけるアルカリ性人工汗液/紫外線照射処理でその傾向が顕著に認められる。本研究では絹を構成するアミノ酸のうち特に黄変に関与すると思われるチロシンおよびトリプトファンなどのアミノ酸に限定し、光化学的变化について2, 3の検討を試みたが、今後さらにフェニルアラニン、ヒスチジン、グルタミン酸、グリシンなどの多くのアミノ酸に拡大し、その変化について検討する必要があるものと思われる。

## 総 括

染色特性の異なる19種の蛍光増白剤を用いて絹羽二重を染色し、その染色性と増白効果を検討するとともに、蛍光増白剤による絹の黄変機構を解明することを目的として絹繊維を構成するアミノ酸のうち、特に黄変に関与すると思われる数種のアミノ酸の光化学的变化について2, 3の検討を試みた。

1) 塩基性染料型のAmino coumarin, PyridineおよびOxacyanine系誘導体の蛍光増白剤による絹布の染色においては50~60℃, 30~45分間の中性染浴で高い染着を示し、著しく高い白度が得られるが、酸性染料型のPyrazoline系誘導体の蛍光増白剤による染色においては80~90℃, 30分間の酸性染浴(酢酸またはギ酸1~2% o. w. fを助剤とした)で高い染着を示し、高い白度が得られる。

2) 濃度の異なる蛍光増白剤で染色した絹布の分光反射率分布を測定すると、蛍光増白剤による吸収は波長380~390nm付近にあって、その吸収の大きさは濃度が高くなるにつれて規則的に大きくなり、また最大反射率をもつ波長(430~440nm)は蛍光増白剤の濃度が高くなるにつれて長波長側に移行する。

3) Amino coumarin, Pyridine, OxacyanineおよびPyrazoline系誘導体の蛍光増白剤では濃度0.5~2.0% o. w. fで最も明度が高くなるが、それ以上の濃度では逆に低下する。一般に蛍光増白剤では標準光のXenon Daylightの色座標x, yに比し小さく、いずれも青味を有する傾向が認められ、濃度を増すと色相に若干の変化があらわれるが、ただ黄味が消失するのみで顕著な増白効果は認められない。

4) 蛍光増白剤の紫外線照射による黄変現象についてみると、Amino coumarin, PyridineおよびOxacyanineなどの塩基性染料型の蛍光増白剤で染色した絹布では他の蛍光増白剤で染色した絹布に比し、紫外線照射による白度低下が大きく、特にAmino coumarin系誘導体の蛍光増白剤ではその傾向が著しく、20時間紫外線照射した絹布において急激な白度低下をおこすことが認められる。

5) 3種の洗剤用蛍光増白剤によって染色した絹布の蛍光スペクトルについてみると、極大波長は蛍光増白剤の構造によって異なり(425~440nm), 3-phenyl-7-amino-carbostyryl系誘導体の蛍光増白剤では特に高い蛍光強度を示すが、紫外線照射によって著しく蛍光強度を低下する傾向が認められる。

6) 硫酸ヒドロキシルアミンなどの水溶性の酸性アミンを直接染浴に添加して染色した蛍光増白絹布の蛍光強度についてみると、各濃度における蛍光強度の変化はほとんど認められないが、紫外線照射に伴う蛍光強度の低下がかなり防止されることが明らかになった。

7) 絹の黄変現象はきわめて複雑であるが、主として繊維の非結晶部分に多量に存在するチロシンや、インドール核をもつ少量のトリプトファンなどの酸化によって形成される着色物質に基因するものと考えられている。チロシンおよびトリプトファン水溶液の紫外外部吸収スペクトルの特性波長曲線と、紫外線照射による紫外外部吸収スペクトルの変化についてみると、チロシン水溶液では225nmおよび277nm付近に、トリプトファン水溶液では220nmおよび282nm付近にそれぞれ極大吸収波長をもつ特性波長曲線を示し、水溶液中のアミノ酸濃度と極大吸収波長での吸光度との間には直線的な比例関係が成立する。しかし紫外線照射によってチロシン水溶液はアルカリ性側で、トリプトファン水溶液は中性~アルカリ性側



でそれぞれ大きく光化学的变化をうけて分解することが認められる。

8) 汗による絹の黄変は一般に紫外線との複合作用で大きく促進されるが、特にアルカリ性人工汗液で湿潤させながら紫外線を照射すると著しく促進されることが認められる。

## 文 献

- 1) 皆川 基: 洗剤中の蛍光増白剤の功罪に関する研究 (文部省科学研究報告書), 62 (1978)
- 2) 大岡忠三: 日本蚕糸学雑誌, **23**, 61 (1958)
- 3) 大岡忠三: 日本蚕糸学雑誌, **25**, 77 (1955)
- 4) 吉田善一他: 工化誌, **58**, 274 (1955)
- 5) 吉田善一他: 工化誌, **58**, 667 (1955)
- 6) 岡本 奨他: 繊維学会誌, **15**, 800 (1959)
- 7) A.S. Inglis et al: *Tex. Res. J.*, **33**, 431 (1963)
- 8) 皆川 基: 繊維科学, **6**, **5**, 24 (1964)
- 9) 竹村寿二他: 繊維学会誌, **20**, 238 (1964)
- 10) 中村 勉他: 繊維学会誌, **22**, 121 (1966)
- 11) G.P. Norton: *Tex. Res. J.*, **37**, 1031 (1967)
- 12) R.S. Asquith et al: *Tex. Res. J.*, **40**, 285 (1970)
- 13) 西 寿己: 日本蚕糸学雑誌, **41**, 79 (1972)
- 14) 西 寿己: 日本蚕糸学雑誌, **44**, 131 (1975)
- 15) A.H. Gordon et al: *Biochem.*, **37**, 538 (1943)
- 16) H.A. Rutherford et al: *Am. Dyestuff Reporter* 538 (1940)
- 17) 根岸道治: 高分子, **3**, 227 (1954)
- 18) 大野留次郎: 樹脂加工, **2**, 266 (1953)
- 19) 辻和一郎他: 樹脂加工, **3**, 417 (1954)
- 20) B. Milligan et al: *Tex. Res. J.*, **34**, 681

## Summary

With the development of brightening agents and synthetic fibers, textile goods with a high degree of whiteness have become fashionable urging a demand for a high degree of whiteness even in protein fiber textiles, such as, silk and wool. For a long time, various oxidizing or reducing agents have been employed to bleach silk textiles. However, these bleaching methods involve removal of colored substances from the fibers by chemical decomposition, thereby causing some degradation of the fibers during the process, which cannot be disregarded. This limits the bleaching effect of these agents and hinders the complete removal of ultraviolet absorption, which results in some yellowness to remain on the fibers. Whereupon, at one time, blue dyes were used after chemical bleaching in order to enhance the whiteness of the fibers, and from about 1950, fluorescent brightening agents with a high degree of brightening effect have been used successfully in an attempt to eliminate the residual yellowness after chemical bleaching. However, it was pointed out that silk textiles which had been treated with fluorescent brightening agents in order to enhance their whiteness, very often yellowed after exposure to sunlight, humidity or washing, thereby entailing considerable hindrance to their end-use properties.

In the present study the dyeing properties and fluorescent brightening effects of 19 different fluorescent brightening agents having different dyeing properties were investigated after dyeing silk Habutai with these agents. Furthermore, in order to elucidate the yellowing mechanism of silk fibers, some amino acids which were thought to participate in the yellowing of silk fibers were selected from among the many amino acids which constitute silk fibers, and studies were made on their photochemical changes.

1) A high exhaustion was obtained accompanied by a high degree of whiteness by dyeing silk with amino coumarin, pyridine or oxacyanine derivative fluorescent brightening agents at a temperature of 50–60°C for 30–45 minutes in a neutral dye bath. On the other hand a high exhaustion and a high degree of whiteness was obtained when silk was dyed with pyrazoline derivative fluorescent brightening agent at a temperature of 80–90°C for 30 minutes in an acid dye bath (acetic and formic acids 1–2 % o. w. f. used as auxiliary compound).

2) Measurements of spectral reflectance distribution of silk fabrics dyed with fluorescent brightening agents having different concentrations revealed that the absorption by fluorescent brightening agent was in the vicinity of wave length 380–390 nm, and that the absorption increased regularly with the increase in concentration. Also, the wave length (430–440 nm) having maximum reflectance shifted the side of longer wave length as the concentration of fluorescent brightening agent increased.

3) In general, the  $x, y$  ordinate of the fluorescent brightening agent was smaller when compared to the chromaticity ordinate  $x, y$  of the Xenon Daylight which is the standard light, and consequently, all showed a tendency of appearing blue. When the concentration was increased, the yellowness disappeared, but no appreciable increase in brightness was noted.

4) The lowering in whiteness after ultraviolet irradiation of fluorescent brightening agents was more pronounced when basic dyes, such as, derivatives of amino-coumarin or pyridine were used. This tendency was especially marked when derivatives of amino coumarin were used as the fluorescent brightening agent, and a 20 hour irradiation of ultraviolet rays resulted in a rapid lowering of whiteness of silk fabrics.

5) A study of the fluorescence spectrum of silk fabric dyed with 3 different kinds of fluorescent brightening agents revealed that the maximum wave length differed (425 - 440 nm) depending on the structure of the fluorescent brightening agent used, and that although a high degree of relative fluorescence intensity was noted with 3-phenyl-7-amino-carbostyryl derivative, particularly, there was a tendency for it to weaken after ultraviolet irradiation.

6) When silk fabrics were dyed by the direct addition to the dye bath of water soluble acid amines, such as sulfur oxylamine, although the relative fluorescence intensity of the silk fabrics did not vary recognizably with the different concentrations of the dyes used, it was made clear that the lowering of relative fluorescence intensity accompanying ultraviolet irradiation could be thus avoided.

7) The mechanism of yellowing of silk is very complicated, however, it is thought to be due to colored substances formed by the oxidation of a small amount of tryptophane possessing tyrosine and indole nucleus which occur abundantly in the non-cystalline part of the fibers. Thereupon, a study was made on the changes in the specific wave length curve of ultraviolet absorption spectrum of an aqueous solution of tyrosine and tryptophane, and also on the changes in the ultraviolet absorption spectrum caused by ultraviolet irradiation. As a result it was found that the tyrosine aqueous solution showed a specific wave length curve having a maximum absorption wave length in the vicinities of 225 nm and 277 nm, whereas the tryptophane aqueous solution revealed a specific wave length curve having a maximum absorption wave length in the vicinities of 220 nm and 282 nm. This indicates that a linear relation exists between the amino acid concentration and optical density at maximum absorption wave length. However, tyrosine and tryptophane aqueous solutions after ultraviolet irradiation undergo photochemical changes and decompose on the alkaline side and on the neutral-alkaline side, respectively.

8) The yellowing of silk fabrics by sweat is usually accelerated by the combined action of ultraviolet rays. It was observed that silk fabrics moistened by alkaline artificial sweat yellowed more as the amount of ultraviolet irradiation increased.